

発明の名称

蛍光体薄膜およびその製造方法ならびにELパネル

発明の背景

発明の分野

5 【0001】 本発明は、蛍光体薄膜およびその製造方法ならびにELパネルに関する。

関連する背景技術

10 【0002】 近年、小型または、大型軽量のフラットパネルディスプレイ用の発光素子として、薄膜ELパネルが盛んに研究されている。黄橙色発光のマンガン添加硫化亜鉛からなる蛍光体薄膜を有するELパネルとして、薄膜の絶縁層を用いた2重絶縁型構造のELパネルが知られており、このようなELパネルを用いたモノクロ薄膜ELディスプレイが実用化されている。

15 【0003】 具体的には、このELパネルは、基板上に、所定のパターンの下部電極が形成されていて、この下部電極が形成されている基板上に第1の絶縁層が形成されている。また、この第1の絶縁層上には、蛍光体薄膜、第2の絶縁層が順次形成されるとともに、第2の絶縁層上に上記下部電極とマトリクス回路を構成するように上部電極が所定のパターンで形成されている。蛍光体薄膜の輝度向上のため、ガラス基板の歪み点以下で蛍光体薄膜のアニールを行うのが普通である。

20 【0004】 また、最近では、基板にセラミックス基板を用い、絶縁層に厚膜誘電体層を用いた構造のELパネルが提案されている。さらに、基板に高誘電率のBaTiO₃薄板を用い、基板の裏側に電極を形成し、薄板を絶縁層兼基板として用いる構造も提案されている。これらの構造では、基板として、アルミナ、BaTiO₃などのセラミックスを用いているため、蛍光体薄膜の高温アニールが可能で高輝度化が可能である。また、絶縁層に厚膜または薄板誘電体層を用いているため、絶縁層に薄膜を用いたELパネルに較べて、絶縁破壊に強く、信頼

性に強いことが特徴である。ここで、2重絶縁型構造のように蛍光体薄膜を絶縁層でサンドイッチにする構造は必ずしも必要ではない。絶縁層は、厚膜または薄板誘電体層の何れかが片側のみにあれば良い。

【0005】このようなELパネルを用いたディスプレイをパソコン用、TV用、その他表示用のカラーディスプレイに対応させるためにはELパネルのカラ一化が必要不可欠である。

【0006】赤色、緑色、青色の3原色に発光するELパネル用の蛍光体薄膜として、硫化物蛍光体薄膜等が知られている。硫化物蛍光体薄膜を用いた薄膜ELパネルは、信頼性、耐環境性に優れている。硫化物蛍光体薄膜を例示すると、
10 青色発光蛍光体としては、母材（母体材料）としてSrS、発光中心としてCeを用いたSrS:CeやZnS:Tm、赤色発光蛍光体としてはZnS:Sm、CaS:Eu、緑色発光蛍光体としてはZnS:Tb、CaS:Ceなどが知られており研究が続けられている。

発明の概要

【0007】しかしながら、これら赤色、緑色、青色に発光する蛍光体薄膜は、発光輝度が十分でなく、現在、ELパネルを用いたカラーディスプレイは実用化には至っていない。

【0008】具体的には、例えば、赤色用の蛍光体薄膜として、CaS:Euを用いた蛍光体薄膜が知られており、比較的色純度の良い発光が得られている。
20 そして、この蛍光体薄膜はさらに特開平1-206594号公報、特開平2-148688号公報などによって改良されている。しかしながら、この蛍光体薄膜は、フルカラーディスプレー用の赤色としては、輝度、効率などの発光特性が不足している。なお、特開平2-51891号公報、テレビジョン学会技術報告V
o 1. 16, No. 76, p 7-11に述べられているように、この蛍光体薄膜は、応答時間として、数秒から数十秒を要するという問題もあり、駆動信号に対してリアルタイムで応答することが要求される動画表示のフルカラーディスプレ
25

一用の赤色のELパネルとしてはそのままでは、実用になりにくい。

【0009】一方、輝度と効率の高いオレンジ色の蛍光体薄膜であるZnS : Mn膜から発光させたELスペクトルから、カラーフィルタを用いて赤色の波長帯域を切り出して赤色光を得る方法も試みられている。しかし、フィルタを備えるELディスプレイの製造工程は複雑であり、さらに最も問題なのはフィルタによって輝度が低下してしまうことである。具体的には、フィルタを用いて赤色光を取り出すことにより、輝度が10~20%低下してしまう。従って、輝度が不十分となり実用になりにくい。

【0010】また、近年では、各色発光用の蛍光体薄膜として、希土類添加アルカリ土類チオガレート蛍光体 [Mg_aS₄ : RE] [Mはアルカリ土類元素、REはセリウム(Ce)] の開発(特開平5-65478号参照)や希土類添加アルカリ土類チオアルミネート蛍光体 [MAl₂S₄ : RE] [Mはアルカリ土類元素、REはセリウム(Ce)およびユーロピウム(Eu)] の開発(特許第2840185号)が報告されているが、実用上十分な輝度が得られていない。

【0011】本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、高輝度な蛍光体薄膜およびその製造方法ならびにこれを用いたELパネルを提供することを目的とする。

【0012】発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、ユーロピウム添加硫化カルシウム(CaS : Eu)にイットリウムを加えた複合化合物(例えば、チオイントレート化合物、CaY₂S₄ : Eu)を用いた新組成の蛍光体薄膜から放射される光の輝度が、従来に比して飛躍的に高くなることを見いだし、本発明に想到するに至った。

【0013】本発明に係る蛍光体薄膜は、組成式A_xB_yO_wS_zで表される母材を有し、この母材に対し発光中心として機能する物質が含有されている。ここで、上記組成式中のAはMg、Ca、Sr、BaおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一つの元素、BはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、

Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 及び Lu からなる群から選ばれた少なくとも一つの希土類元素、 O は酸素原子、 S は硫黄原子をそれぞれ意味する。また、 $0 < x < 5$ 、 $0 < y < 4$ 、 $0 \leq z < 8$ 、 $0 \leq w < 8$ であり、 $0 = z = w$ となることはない。

5 【0014】 このような蛍光体薄膜の発光輝度は、従来に比して十分に高くなる。なお、このような蛍光体薄膜から放射される光の波長は、成分A、成分B、および発光中心として機能する物質Mの組合せに応じて様々である。

10 【0015】 ここで、発光中心として好適に機能する物質としては、例えば、 Mn または Mn 化合物、 Eu または Eu 化合物、 Ce または Ce 化合物が挙げられる。

【0016】 また、母材は $0.001 < z / (z + w) < 0.6$ を満たすこと

が好ましく、これにより蛍光体薄膜の寿命が延びる。

15 【0017】 本発明に係る蛍光体薄膜の製造方法は、蒸発源として、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba および Zn からなる群から選ばれた少なくとも一つの元素と、 Sc 、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 及び Lu からなる群から選ばれた少なくとも一つの元素の硫化物または酸化物と、発光中心として機能する物質と、を含む单一蒸発源を用いて蒸着法により薄膜を形成する工程と、形成された薄膜にアニール処理を施す工程と、を有する。

20 【0018】 このような方法によれば、複数蒸発源を用いる際に必要な各蒸発源個々の制御をすることなく、上述の蛍光体薄膜を容易に製造できる。

【0019】 また、本発明に係るELパネルは、上述の蛍光体薄膜を有する。

【0020】 本発明によれば、高輝度に発光するELパネルを提供できるので、高性能なELカラーディスプレイを実現できる。

25 図面の簡単な説明

【0021】 図1は、本実施形態の蛍光体薄膜を用いた無機ELパネルの構成

例を示す一部断面図である。

【0022】 図2は、本実施形態の蛍光体薄膜を成膜するための装置の構成例

を示す概略断面図である。

【0023】 図3は、実施例1の一方のELパネル及び比較例1のELパネル

の発光スペクトルを示したグラフである。

5 のL-V特性を示したグラフである。

【0024】 図4は、実施例1の一方のELパネルのL-V特性を示したグラ

フである。

【0025】 図5は、実施例2における発光中心がEuのELパネル及び実施

例1のELパネルのPLスペクトルを示したグラフである。

10 【0026】 図6は、実施例2における発光中心がMnのELパネルのPLス

ペクトルを示したグラフである。

【0027】 図7は、実施例2のSr₁Y₂S₄:EuのELパネルの電圧-輝

度特性を示すグラフである。

【0028】 図8は、実施例3のELパネルの発光スペクトルを示したグラフ

である。

好適な実施形態の説明

【0029】 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0030】 本実施形態の蛍光体薄膜は、組成式A_xB_yO_wS_z:Mで表される

20 蛍光体薄膜である。すなわち、この蛍光体薄膜は、組成式A_xB_yO_wS_zで示され母材に、発光中心として機能する物質Mが添加されている。

【0031】 ここで、元素Aは、アルカリ土類元素であるマグネシウム、カル

シウム、ストロンチウム、バリウム、あるいは亜鉛のいずれか1種類または2種類以上の組合せである。元素Bは、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セ

リウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガ

ドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、

25 イッテルビウム及びルテチウムからなる希土類元素群から選択される1種類又は

イッテルビウム及びルテチウムからなる希土類元素群から選択される1種類又は

2種類以上の組合せである。また、Oは酸素原子を、Sは硫黄原子を示す。さらに、発光中心として機能する物質Mは、Eu、Ceなどの上述の希土類元素や、Mnなどの遷移金属元素、又は、これらの元素を含む化合物である。

【0032】母材の各構成元素のモル比を表すx、y、z、wは、 $0 < x < 5$ 、
5 $0 < y < 4$ 、 $0 \leq z < 8$ 、 $0 \leq w < 8$ であり、zとwとが同時に0になることはない。

【0033】発光中心として機能する物質Mとしては、例えば、MnやMn化合物、EuやEu化合物、CeやCe化合物が挙げられる。

10 【0034】Mn化合物としては、硫化マンガン、酸化マンガン、塩化マンガ
ン、フッ化マンガン等が挙げられる。

【0035】Eu化合物としては、硫化ユーロピウム、酸化ユーロピウム、塩化ユーロピウム、フッ化ユーロピウム等が挙げられる。

【0036】Ce化合物としては、硫化セリウム、酸化セリウム、塩化セリウム、フッ化セリウム等が挙げられる。

15 【0037】このような構成の蛍光体薄膜は、電界が与えられると従来に比して高輝度に発光する。

【0038】母材の各構成元素のモル比を表すx、y、z、wのより好適な範囲は、各々、 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 、 $1.5 \leq y \leq 2.5$ 、 $1.5 \leq z \leq 4.5$ 、 $0 \leq w \leq 4.5$ である。

20 【0039】また、上記母材において、OまたはSのいずれかが存在していればよいが、母材はSを有する硫化物であることが好ましく、さらに、その場合Sの一部がOに置換されている、すなわち、S及びOを両方含む事がより好ましい。O(酸素原子)は、蛍光体薄膜の寿命を向上させる。母材中のOの量は、 $0.01 < z/(z+w) < 0.6$ の範囲が良く、これにより、寿命を長くできる効果が著しい。

【0040】蛍光体薄膜の組成は、蛍光X線分析(XRF)、X線光電子分析

(XPS)、TEM-EDS (Transmission Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 等により確認することができる。

【0041】 母材の元素Aとして、好ましいものは、Sr, Caである。

【0042】 また、母材の元素Bとして、好ましいものは、Y, La, Gd等である。
5

【0043】 本発明において、赤色に発光する蛍光体薄膜を得るには、元素AをMg、CaあるいはSrから1種類以上選択し、発光中心として機能する物質MとしてEuやEu化合物あるいはMnやMn化合物を用いることが好ましい。また、元素Aとして、Mg、CaあるいはSrから1種類以上選択し、さらに、
10 BaやZnを加えてよい。また、物質Mの上記元素Aに対する含有量は0.1～10原子%になるようにすることが好ましい。

【0044】 特に、元素AとしてCaを含むと、輝度が高くなる事に加えて、好適な赤の色純度の発光となり、さらに、応答速度が高くなる。元素AとしてCaを含む蛍光体薄膜としては、Ca_xY_yO_wS_z : Euが特に好ましい。中でも、
15 Ca₂Y₂S₄ : Euがきわめて好ましく、極めて良好な赤色の発光が得られる。

【0045】 また、元素AとしてSrを含む蛍光体薄膜としては、Sr_xY_yO_wS_z : Eu、Sr_xY_yO_wS_z : Mnが好ましく、例えば、Sr₂Y₂S₄ : Eu、Sr₂Y₂S₄ : Mnが挙げられる。中でも、Sr_xY_yO_wS_z : Eu、特にSr₂Y₂S₄ : Euは、極めて良好な赤色の発光が得られる。
20

【0046】 また、元素AとしてMgを含む蛍光体薄膜としては、Mg_xY_yO_wS_z : Mnが好ましく、例えば、Mg₂Y₂S₄ : Mnが挙げられる。

【0047】 緑色に発光する蛍光体を得るには、元素AをZnとし、発光中心として機能する物質MとしてMnやMn化合物を用いることが好ましい。元素Aとして、Znに対して、さらにMg、Ca、SrあるいはBaから選択された1種類以上の元素をえたものを用いてよい。また、物質Mの上記Aに対する含有量は0.1～10原子%になるようにすることが好ましい。元素AとしてZn
25

を含む蛍光体薄膜としては、 $Zn_xY_yO_wS_z$: Euが好ましく、中でも ZnY_2S_4 : Euが輝度及び緑の色純度が特に好ましい。このような蛍光体薄膜は、極めて良好な緑色の発光が得られる。

【0049】このような材料を用いた蛍光体薄膜の膜厚としては、 50 nm ～ 700 nm が好ましく、 100 nm ～ 300 nm がより好ましい。蛍光体薄膜が厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると逆に発光効率が低下する。特にこの範囲にすることにより輝度、発光効率共に優れた蛍光体薄膜、特にELパネルが得られる。

【0050】 本発明の蛍光体薄膜は通常結晶状態で存在するが、非晶質状態であつてもよい。

【0051】このような蛍光体薄膜を得るには、例えば、スパッタ法や蒸着法等の方法を適応でき、特に以下の蒸着法によることが好ましい。ここでは、Ca-Y₂O₃-Eu₂O₃の組成の蛍光体薄膜を例に説明する。

¹ Y₂S₄: Eu の組成の蛍光体薄膜を例に説明する。
【0052】 まず、硫化カルシウム粉末、硫化イットリウム粉末および硫化ユーロピウム粉末を混合したものを加圧成型した後、アルゴンガスあるいは硫化水素を含むアルゴンガス中で焼き固めて单一のペレット(蒸発源)を得る。そして、電子ビーム蒸発法、すなわち、このペレットに電子ビームを照射してペレットを蒸発させることにより基板上に蛍光体薄膜を形成する。また、硫化イットリウム

と硫化ユーロピウムの代わりに、ブラウン管用などで広く用いられている Y_2O_3 : Eu 蛍光体粉末や $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$: Eu 蛍光体粉末を用いてペレットを形成すると、硫黄の一部を酸素に置き換えた $\text{Ca}_1\text{Y}_2\text{O}_p\text{S}_{4-p}$: Eu の蛍光体薄膜を容易に得ることができる。

5 【0053】 電子ビーム蒸着装置の真空槽には、 H_2S ガスを導入することが好ましい。ここで H_2S ガスは、作製される蛍光体薄膜のイオウ不足を避けるためや、イオウを蒸発物質と反応させるために用いている。

10 【0054】 このようにして、 $\text{Ca}_1\text{Y}_2\text{S}_4$: Eu の蛍光体薄膜を得た後、窒素中、Ar 中、真空中などの還元雰囲気、酸素中または空气中などの酸化雰囲気で、蛍光体薄膜のアニール処理を行うことが好ましい。アニールの条件としては、好ましくは $500^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 、特に $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲の温度で行うとい。酸化雰囲気中でのアニールは、前述の S を O で置換した蛍光体薄膜の組成を合成するときに有効である。これにより、蛍光体薄膜中の S の一部が O に置換される。

15 【0055】 発光中心として機能させるべく母材に添加する Eu は、硫化物ではなく、金属、フッ化物または酸化物の形でペレット中に添加してもよい。添加量は、ペレット中の原料や形成される蛍光体薄膜の組成により異なるので、適当な添加量となるように原料の組成を調整する。

20 【0056】 蒸着中の基板温度は、室温～ 600°C 、好ましくは、 $150^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ とすればよい。基板温度が高すぎると、蛍光体薄膜の表面の凹凸が激しくなり、蛍光体薄膜中にピンホールが発生し、EL パネルに電流リークの問題が発生してくる。また、蛍光体薄膜が褐色に色づいたりもする。このため、上述の温度範囲が好ましい。

25 【0057】 蒸着時の圧力は好ましくは $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-1}$ Pa ($1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr) である。また H_2S などのガスを導入する際、圧力を調整して $6.65 \times 10^{-3} \sim 6.65 \times 10^{-2}$ Pa (5×10^{-5}

$^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ Torr) とするとよい。圧力がこれより高くなると、E ガンの動作が不安定となり、組成制御が極めて困難になってくる。ガスの導入量としては、真空系の能力にもよるが 5 ~ 200 SCCM、特に 10 ~ 30 SCCM が好ましい。

5 【0058】 また、必要により蒸着時に基板を移動、または回転させてもよい。基板を移動、回転させることにより、蛍光体薄膜の組成が均一となり、膜厚分布のバラツキが少なくなる。

10 【0059】 基板を回転させる場合、基板の回転数としては、好ましくは 10 回/min 以上、より好ましくは 10 ~ 50 回/min、特に好ましいのが 10 ~ 30 回/min 程度である。基板の回転数が速すぎると、真空チャンバーのシール性が低下する傾向がある。また、基板の回転数が遅すぎると蛍光体薄膜の膜厚方向に組成ムラが生じたり膜厚が不均一となったりして、作製した蛍光体薄膜の特性が低下してくる。基板を回転させる回転手段としては、モータ、油圧回転機構等の動力源と、ギア、ベルト、ブーリー等を組み合わせた動力伝達機構・減速機構等を用いた公知の回転機構により構成することができる。

15 【0060】 ペレットや基板を加熱する加熱手段は所定の熱容量、反応性等を備えたものであればよく、例えばタンタル線ヒータ、シーズヒータ、カーボンヒータ等が挙げられる。加熱手段による加熱温度は、好ましくは 100 ~ 1400°C 程度、温度制御の精度は、1000°C で ± 1°C が好ましく、± 0.5°C 程度がより好ましい。

20 【0061】 形成された $\text{Ca}_1\text{Y}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 等の蛍光体薄膜は、高結晶性の薄膜であることが好ましい。結晶性の評価は、例えば X 線回折により行うことができる。結晶性をあげるためにには、できるだけ蛍光体薄膜の成膜中の基板温度を高温にすることが好ましい。また、薄膜形成後に、真空中、 N_2 中、 Ar 中、 S 蒸気中、 H_2S 中などで蛍光体薄膜をアニールすることも結晶性をあげるために効果的である。特に、上述の方法により、硫化物である蛍光体薄膜を得、その後

酸化雰囲気中でこの蛍光体薄膜をアニール処理することにより、高輝度に発光しつつ寿命の長い蛍光体薄膜が得られる。

【0062】 本発明の発光層としての蛍光体薄膜を形成するための装置の構成例の一つを図1に示す。ここでは、硫化バリウムと硫化イットリウムとを含み、さらに発光中心として機能する物質としてのEuが添加された混合ペレットを蒸発源とし、H₂Sを導入しつつ、蛍光体薄膜を作製する方法を例にとる。図1において、真空槽11内には、発光層としての蛍光体薄膜が形成される基板12と、EB蒸発源14が配置されている。

5

【0063】 EB蒸発源14は、発光中心として機能する物質が添加されたペレット14aが収納される”るっぽ”40と、電子放出用のフィラメント41aを内蔵した電子銃41とを有する。

10

【0064】 なお、図示例では、説明を容易にするために蒸発源14の配置が基板に対して偏在しているようにもみえるが、実際には蒸着される蛍光体薄膜の組成および膜厚が均一となるような位置に配置される。

15

【0065】 真空槽11は、排気ポート11aを有し、この排気ポート11aからの排気により、真空槽11内を所定の真空中にできるようになっている。また、この真空槽11は、硫化水素などのガスを導入する原料ガス導入ポート11bを有している。

20

【0066】 基板12は基板ホルダー12aに固定され、この基板ホルダー12aの固定軸12bは図示しない回転軸固定手段により、真空槽11内の真空中を維持しつつ、外部から回転自在に固定されている。そして、図示しない回転手段により、必要に応じて所定の回転数で基板12を回転可能くなっている。また、基板ホルダー12aには、ヒーター線などにより構成される加熱手段13が密着・固定されていて、基板12を所望の温度に加熱、保持できるようになつ

25

ている。

【0067】 このような装置を用い、EB蒸発源14から蒸発させた材料を基

板12上に堆積結合させ、Eu添加カルシウムイットレート等の蛍光体薄膜が形成される。そのとき、必要により基板12を回転させることにより、堆積される蛍光体薄膜の組成と膜厚分布をより均一なものとすることができる。

【0068】本発明の蛍光体薄膜を用いて無機ELパネルを得るには、例えば、
5 図2に示すような構造とすればよい。

【0069】図2は、本発明の蛍光体薄膜を用いた無機ELパネルの構造の一例を示す一部断面図である。図2において、基板1上にはストライプ状パターンの下部電極5が形成されていて、この下部電極5上に誘電体である下部絶縁層2が形成されている。また、この下部絶縁層2上には、発光層としての蛍光体薄膜
10 3、誘電体である薄膜絶縁層4が順次形成されている。薄膜絶縁層4上には、前記下部電極5とマトリクス回路を構成すべく、下部電極5と交差する方向のストライプ状パターンを有する上部電極6が形成されている。

【0070】下部絶縁層2は、厚膜の誘電体である厚膜絶縁層2aと、この厚膜絶縁層2aの表面を平坦化するための平坦化層として、ソルゲル法やMOD法
15 など溶液塗布焼成法により形成された絶縁層2bと、を備えている。なお、下部絶縁層2において絶縁層2bがなくても動作は可能である。この場合、厚膜絶縁層2aを平坦化をすべく、厚膜絶縁層2aの表面が研磨されていることが好ましい。

【0071】また、基板1、下部電極5、上部電極6、厚膜絶縁層2a、絶縁層2b、薄膜絶縁層4のそれぞれの間には、密着性を上げるために層、応力を緩和するための層、反応を防止するバリア層、などの中間層を設けてもよい。
20

【0072】ここで、特に絶縁層2bと蛍光体薄膜3の間にバリア層としてBaTiO₃薄膜層を設けることが好ましい。また、場合により基板1、下部電極5、上部電極6、厚膜絶縁層2a、絶縁層2b、薄膜絶縁層4のそれぞれの間に
25 BaTiO₃薄膜層を形成しても良い。

【0073】また、さらに、蛍光体薄膜3をZnS薄膜でサンドイッチするこ

とが好ましく、これにより、蛍光体薄膜の電荷の注入特性、耐電圧特性が向上し、より高輝度なEL素子を得ることができる。ZnS薄膜の膜厚は、30nm～400nmが好ましく、100～300nmがより好ましい。

【0074】 すなわち、ELパネルは、ZnS薄膜／蛍光体薄膜／ZnS薄膜の構造であることが好ましい。また、ELパネルは、ZnS薄膜／蛍光体薄膜／ZnS薄膜／…／蛍光体薄膜／ZnS薄膜のように、ZnS薄膜と蛍光体薄膜とを交互に積層し、かつ、最外層をZnS薄膜とするような構造であってもよい。

【0075】 また、無機ELパネルの構造は、厚膜絶縁層2aを有さず、蛍光体薄膜3を、例えば、タンタル酸バリウムなどの一対の薄膜誘電体で挟んだ積層構造の両端に薄膜状の電極を形成したものでもよい。

【0076】 基板として用いる材料は、厚膜絶縁層2aの形成温度、絶縁層2bや薄膜絶縁層4の形成温度、および蛍光体薄膜3の形成温度、蛍光体薄膜3のアニール温度に耐えうる耐熱温度以上のものであり、所定の強度を維持できるものであれば特に限定されるものではない。厚膜絶縁層2aを用いる場合には、融点が600°C以上、好ましくは700°C以上、特に800°C以上の耐熱温度を有する基板を用いる。具体的には、ガラス基板やアルミナ(Al_2O_3)、フォルステライト($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、ステアタイト($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、ベリリア(BeO)、窒化アルミニウム(AlN)、窒化シリコン(SiN)、炭化シリコン($\text{SiC} + \text{BeO}$)等のセラミック基板、結晶化ガラスなど耐熱性ガラス基板を挙げることができる。これらのなかでも特にアルミナ基板、結晶化ガラスが好ましく、熱伝導性が必要な場合にはベリリア、窒化アルミニウム、炭化シリコン等が好ましい。

【0077】 また、このほかに、石英、熱酸化シリコンウエハー等、チタン、ステンレス、インコネル、鉄系などの金属基板を用いることもできる。金属等の導電性基板を用いる場合には、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造

が好ましい。

【0078】 厚膜絶縁層2aの材料としては、公知の厚膜誘電体材料を用いることができる。さらに比較的誘電率の大きな材料が好ましい。

【0079】 例えばチタン酸鉛系、ニオブ酸鉛系、チタン酸バリウム系等の材
5 料を用いることができる。

【0080】 厚膜絶縁層2aの抵抗率としては、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特に、
10 $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度が好ましい。また比較的高い誘電率を有する物質で
あることが好ましく、その誘電率 ϵ としては、好ましくは $\epsilon = 100 \sim 1000$
0程度である。厚膜絶縁層2aの膜厚としては、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 10
～ $30 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0081】 厚膜絶縁層2aの形成方法は、特に限定されず、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$
15 厚の膜が比較的容易に得られる方法が良いが、ゾルゲル法、印刷焼成法などが好
ましい。

【0082】 印刷焼成法による場合には、まず、材料の粒度を適当に揃え、バ
インダーと混合し、適当な粘度のペーストとする。つづいて、このペーストを基
板上にスクリーン印刷法により形成し、乾燥させる。その後、このグリーンシ
ートを適当な温度で焼成し、厚膜絶縁層2aを得る。

【0083】 薄膜絶縁層4の構成材料としては、例えばタンタル酸バリウム(B
aTa₂O₆)、酸化シリコン(SiO₂)、窒化シリコン(SiN)、酸化タン
タル(Ta₂O₅)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)、酸化イットリウ
ム(Y₂O₃)、チタン酸バリウム(BaTiO₃)、チタン酸鉛(PbTiO₃)、
20 PZT、ジルコニア(ZrO₂)、シリコンオキシナイトライド(SiON)、
アルミナ(Al₂O₃)、ニオブ酸鉛、PMN-PT系材料等およびこれらの多層
または混合薄膜を挙げることができ、これらの材料で薄膜絶縁層4を形成する方
法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存
25 の方法を用いればよい。この場合の薄膜絶縁層4の膜厚としては、好ましくは5

0～1000 nm、特に100～500 nm程度である。

【0084】 下部電極5は、少なくとも基板1上または厚膜絶縁層2a内に形成される。厚膜絶縁層2aの形成時や、さらに蛍光体薄膜の熱処理時に高温下にさらされる下部電極5は、主成分としてパラジウム、ロジウム、イリジウム、レニウム、ルテニウム、白金、タンタル、ニッケル、クロム、チタン等の1種または2種以上の金属を含む通常用いられている金属電極を用いればよい。厚膜絶縁層2aを用いず一対の薄膜誘電体で蛍光体薄膜3を挟みこんだEL素子の場合は、下部電極5にはZnOやITOなどの透明電極を用いることができる。

【0085】 また、上部電極6としては、通常、発光を基板と反対側から取り出すため、所定の発光波長域で透光性を有する透明電極であることが好ましい。なお、基板1および厚膜絶縁層2が透光性を有するものである場合は、発光光を基板1側から取り出すべく、下部電極5を透明電極としてもよい。

【0086】 透明電極としては、ZnO、ITOなどを用いることが特に好ましい。ITOは、通常 In_2O_3 とSnO₂とを化学量論組成で含有するが、O量は多少これから偏倚していてもよい。 In_2O_3 に対する SnO_2 の混合比は、1～20質量%、さらには5～12質量%が好ましい。また、IZOでの In_2O_3 に対するZnOの混合比は、通常、12～32質量%程度である。

【0087】 また、これらの電極は、シリコンを有するものでも良い。このシリコン電極層は、多結晶シリコン(p-Si)であっても、アモルファス(a-Si)であってもよく、必要により単結晶シリコンであってもよい。

【0088】 シリコンを有する電極は、主成分のシリコンに加え、導電性を確保するため物質をドーピングする。物質として用いられるドーパントは、所定の導電性を確保しうるものであればよく、シリコン半導体に用いられている通常のドーパントを用いることができる。具体的には、B、P、As、Sb、Al等が挙げられ、これらのなかでも、特にB、P、As、SbおよびAlが好ましい。ドーパントの濃度としては0.001～5原子%程度が好ましい。

【0089】これらの材料で電極層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよいが、特に、基板1上に内部に下部電極5を有した厚膜絶縁層2aを形成した構造を作製する場合、厚膜絶縁層2aの形成と同じ方法で電極層を形成することが好ましい。

5 【0090】上部・下部電極層4、5の好ましい抵抗率としては、発光層3に効率よく電界を付与するため、 $1\Omega \cdot cm$ 以下、特に $0.003 \sim 0.1\Omega \cdot cm$ が好ましい。これらの電極層の膜厚としては、形成する材料にもよるが、好ましくは $50 \sim 2000 nm$ 、特に $100 \sim 1000 nm$ 程度が好ましい。

10 【0091】以上、 $Ca_1Y_2S_4 : Eu$ 蛍光体薄膜を用いたELパネルについて、説明したが、本発明において元素AはCaに限定されるものではなく、Mg、Ca、Sr、BaおよびZnのいずれか1種または2種以上であればよい。また、元素BもYに限定されるものではなく、上述の希土類元素の何れか1種または2種以上であればよい。

15 【0092】ここで、元素Aとして、Ca以外のMg、Sr、Ba、Znの元素を用いる場合には、これらの硫化物や酸化物を含むペレットを用いればよい。元素Bとして、Y以外の希土類元素を用いる場合も、Y以外の希土類元素の硫化物、酸化物等を含むペレットを用いればよい。

20 【0093】さらに、発光中心として機能する物質もEuでなく、Euの化合物でもよく、Ceやその化合物、Mnやその化合物等を用いても良い。この場合も、これらの金属や、金属の酸化物、硫化物等を含むペレットを用いればよい。

25 【0094】さらに、母対材料が硫黄を含まない、すなわち、 $z = 0$ の蛍光体薄膜を作製するためには、電子ビーム蒸着装置の真空層内にH₂Sガスを導入せず、かつ、アニール時にもH₂Sガスを導入しなければよい。この場合、例えば、 $CaY_2O_4 : Eu$ であれば、CaO、Y₂O₃、Eu₂O₃等を含むペレットによる電子ビーム蒸着や、CaO、Y₂O₃の混合ペレット及びEu₂O₃のペレットを用いた2元蒸着法を利用できる。

【0095】 そして、このようなELパネルの発光層3において、RGBの3色に対応する蛍光体薄膜を並設することにより、フルカラーELパネルが得られる。

5 【0096】 このようなELパネルは、主にディスプレイ用のフルカラーパネル、マルチカラーパネル、部分的に3色を表示するパーシャリーカラーパネルに応用することができる。

10 【0097】 [実施例]

【0098】 以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0099】 [実施例1]

15 【0100】 本発明の蛍光体薄膜を用いたELパネル(EL素子)を作製した。ガラス基板上にITO透明電極を100nmスパッタリング法により形成し、この上にタンタル酸バリウム薄膜誘電体をスパッタリング法により300nm形成した。この上に、EL薄膜/タンタル酸バリウム薄膜(200nm)の構造体を作製した。EL薄膜は、ZnS膜(200nm)/蛍光体薄膜(300nm)/ZnS膜(200nm)の構造とした。

【0101】 蛍光体薄膜の作製にあたって、以下のよう電子ビーム蒸着法を用いた。

20 【0102】 Euを0.5mol%添加したCa₁Y₂S₄ペレットを入れたEB源をH₂Sガスを導入した真空槽内に設け、この源より所定の蒸発速度でペレットを蒸発させ、400℃に加熱し回転させた基板上に蛍光体薄膜を成膜した。蒸発源の蒸発速度は、基板上に成膜される膜の成膜速度が1nm/secになるように調節した。このときH₂Sガスを20SCCM導入し、蛍光体薄膜を得た。

25 【0103】 このようにして、BaTa₂O₆膜(200nm)/ZnS膜(200nm)/蛍光体薄膜(400nm)/ZnS膜(200nm)/BaTa₂O₆膜(300nm)/透明電極(100nm)/基板の構造の積層体を得た後、

700°Cのアルゴン中で10分間アニールした。

【0104】さらに、得られた積層体上にITO酸化物ターゲットを用いRFマグнетロンスパッタリング法により、基板温度250°Cで、膜厚200nmのITO透明電極を形成し、ELパネルを完成した。

5 【0105】得られたELパネルの2つの電極間に1kHz、パルス幅50μSの電界を印加することにより、400cd/m²、CIE 1931色度図で(0.67, 0.33)のNTSCレベルの赤色発光輝度が再現良く得られた。本ELパネルでは、電圧を印加してから発光が安定するまでの応答時間が、従来例では数秒から数十秒であったものが、20ms以下まで向上していた。図3に発光スペクトルを、図4にL-V特性を示す。従来に較べ、高輝度のELパネルが得られることがわかる。

10 【0106】ここで、蛍光体薄膜の組成を蛍光X線分析により調べたところ、各元素のモル比は、Ca : Y : S : Eu = 10.36 : 29.24 : 43.49 : 0.57であった。

15 【0107】〔比較例1〕

【0108】蛍光体薄膜を、従来赤色EL材料として優れていると言われているCaS : Euとする以外は、実施例1と同様にしてELパネルを得た。得られるELパネルの発光輝度は、1kHz駆動で80cd/m²程度であり、かつ、電圧を印加してから発光が安定するまでの応答時間が、数秒から数十秒であり、カラーディスプレイのELパネルとするためには、より高輝度化と応答性の改善が必要であった。発光スペクトルを図3に示す。

20 【0109】〔実施例2〕

【0110】実施例1において、蛍光体薄膜の材料をCa₁Y₂S₄ : Euから種々のイットレート蛍光体に変えることにより各種のELパネルを作製した。具体的には、各イットレート蛍光体をBa₁Y₂S₄ : Eu、Sr₁Y₂S₄ : Eu、Ba₁Y₂S₄ : Mn、Sr₁Y₂S₄ : Mn、Mg₁Y₂S₄ : Mn、Zn₁Y₂S₄ :

Mnとした。これらのチオイットレート蛍光体を用いたELパネルの発光ピーク波長とCIE 1931色度値とを表1に示す。ここで、発光ピーク波長及び色度値についてはPL (Photo Luminescence) スペクトルから算出した。各蛍光体薄膜のPLスペクトルの測定結果を図5, 6に示す。

5 【表1】

蛍光体材料	発光ピーク波長(nm)	色度座標
BaY ₂ S ₄ :Eu	592	(0.555,0.440)
SrY ₂ S ₄ :Eu	624	(0.636,0.361)
BaY ₂ S ₄ :Mn	460	(0.172,0.157)
SrY ₂ S ₄ :Mn	650	(0.565,0.373)
MgY ₂ S ₄ :Mn	716	(0.556,0.374)
ZnY ₂ S ₄ :Mn	518	(0.228,0.565)
CaY ₂ S ₄ :Eu	682	(0.612,0.382)

【0111】これらのELパネルは、いずれも、実施例1と同等程度の高輝度の発光を呈した。中でも、Sr₁Y₂S₄:Euの輝度は700cd/m²と著しく高くなつた。

10 【0112】また、PLスペクトルの結果から、特にSr₁Y₂S₄:Euからきわめて色純度の良い高輝度赤色発光が得られ、Ba₁Y₂S₄:Mnから高輝度な青色発光が得られたのがわかる。Sr₁Y₂S₄:Euの電圧-輝度特性を図7に示す。

【0113】さらに、ZnY₂S₄:Mnからはきわめて色純度の良い緑色の高輝度発光が得られた。

15 【0114】なお、実施例1で得られたCa₁Y₂S₄:EuのELパネルについてのPLスペクトルも図5に、このPLスペクトルにより得られた実施例1の

ELパネルの発光ピーク波長及び色度値についても表1に各々示す。

【0115】 これによつて、Ca, Ba, Sr, Mgからなるアルカリ土類金属やZnと、イットリウムと、を含む複合硫化物に、発光中心として機能する物質を添加した蛍光体薄膜は、従来に比してきわめて高輝度に発光することが確認された。ここで、イットリウムに代えて、イットリウムと同様の性質を有する他の希土類金属を添加しても、同様の効果があるものと類推される。

5 【0116】 [実施例3]

【0117】 実施例1において、蛍光体薄膜の材料を $\text{Ca}_1\text{Y}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ から $\text{Ca}_1\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}_2 : \text{Eu}$ 蛍光体に代えたELパネルを作製した。

10 【0118】 具体的には、CaS、 Y_2S_3 、 Y_2O_3 、 Eu_2S_3 を含むターゲットを用いて蒸着法により形成した。図8に、ELパネルの発光スペクトルを示す。この蛍光体も、実施例1と同様の輝度及び応答性を示した。

15 【0119】 [実施例4]

【0120】 実施例1の蛍光体薄膜を用いて厚膜絶縁層を有するELパネル(EL素子)を作製した。基板、厚膜絶縁体層とも同じ材料であるBaTiO₃系の誘電体材料(誘電率 ϵ :5000)を用い、下部電極としてPd電極を用いた。

【0121】 まず、基板のシートを作製し、この上に下部電極、厚膜絶縁層をスクリーン印刷してグリーンシートとし、同時に焼成した。得られた複合基板の表面を研磨し、30μm厚の厚膜絶縁層付き基板を得た。さらに、この上にバリア層としてBaTiO₃膜をスペッタリング法により膜厚400nmに形成し、

20 700°Cの空気中でアニールし、複合基板とした。

【0122】 この複合基板上に、ELパネルとして安定に発光させるため、Al₂O₃膜(50nm)/EL薄膜/Al₂O₃膜(50nm)の構造体を作製した。EL薄膜は、ZnS膜(200nm)/蛍光体薄膜(300nm)/ZnS膜(200nm)の構造とした。

25 【0123】 蛍光体薄膜の作製にあたって、実施例1と同様に $\text{Ca}_1\text{Y}_2\text{S}_4 :$

E u 薄膜を作製して用いた。

【0124】 得られた積層薄膜は、Al₂O₃膜(50 nm) / ZnS膜(200 nm) / 荧光体薄膜(300 nm) / ZnS膜(200 nm) / Al₂O₃膜(50 nm) の構造にしてから、700°Cの空気中で10分間アニールした。

5 【0125】 さらに、得られた積層薄膜上にITO酸化物ターゲットを用いRFマグネットロンスパッタリング法により、基板温度250°Cで、膜厚200 nm のITO透明電極を形成し、ELパネルを完成した。

10 【0126】 得られたELパネルの2つの電極間に1 kHz、パルス幅50 μSの電界を印加することにより、500 cd/m²、CIE 1931色度図で(0.67, 0.33)の赤色発光輝度が得られた。本EL素子では、応答性が比較例1で、数秒から数十秒であったものが、20 ms以下まで向上していた。従来の赤色材料であるCaS : Euを用いた比較例1のELパネルでは80 cd/m²程度であったものに対して高輝度のEL素子が得られることがわかる。

15 【0127】 以上の実施例から明らかなように本発明の荧光体薄膜を有するELパネルは、高輝度に発光する。

【0128】 このような荧光体薄膜を用いたELパネルを利用することにより、特に、輝度の高い多色ELパネルやフルカラーELパネルを実現でき、実用的価値は大きい。

クレーム：

1. 下記組成式で表される母材を有し、



[但し、AはMg、Ca、Sr、BaおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一つの元素、BはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群から選ばれた少なくとも一つの元素を表し、 $0 < x < 5$ 、 $0 < y < 4$ 、 $0 \leq z < 8$ 、 $0 \leq w < 8$ であり、 $0 = z = w$ となることはない。]

この母材に対し発光中心として機能する物質が含有されている蛍光体薄膜。

5 10 2. 前記発光中心として機能する物質が、MnまたはMn化合物である請求項1の蛍光体薄膜。

3. 前記発光中心として機能する物質が、EuまたはEu化合物である請求項1の蛍光体薄膜。

4. 前記発光中心として機能する物質が、CeまたはCe化合物である請求項1の蛍光体薄膜。

15 5. 前記母材は $0.001 < w / (z + w) < 0.6$ を満たす、請求項1の蛍光体薄膜。

6. 請求項1の蛍光体薄膜を有するELパネル。

7. 蒸発源として、Mg、Ca、Sr、BaおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一つの元素と、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuからなる群から選ばれた少なくとも一つの元素の硫化物または酸化物と、発光中心として機能する物質と、が添加されている单一蒸発源を用い蒸着法により薄膜を形成する工程と、形成された薄膜にアニール処理を施す工程と、を有する蛍光体薄膜の製造方法。

要約書

本発明に係る蛍光体薄膜は、組成式 $A_x B_y O_w S_z$ で表される母材を有し、この母材に対し発光中心として機能する物質が含有されている。ここで、上記組成式中の A は Mg、Ca、Sr、Ba および Zn からなる群から選ばれた少なくとも一つの元素、B は Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、
5 Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Lu からなる群から選ばれた少なくとも一つの元素、O は酸素原子、S は硫黄原子をそれぞれ意味する。また、 $0 < x < 5$ 、 $0 < y < 4$ 、 $0 \leq z < 8$ 、 $0 \leq w < 8$ であり、 $0 = z = w$ となることはない。